

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2001年1月25日 (25.01.2001)

PCT

(10) 国際公開番号  
**WO 01/06586 A1**

(51) 国際特許分類<sup>7</sup>: H01M 8/02, 8/10  
(21) 国際出願番号: PCT/JP00/04852  
(22) 国際出願日: 2000年7月19日 (19.07.2000)  
(25) 国際出願の言語: 日本語  
(26) 国際公開の言語: 日本語  
(30) 優先権データ:  
特願平11/206787 1999年7月21日 (21.07.1999) JP  
(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 旭硝子株式会社 (ASAHI GLASS COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒100-8405 東京都千代田区有楽町一丁目12番1号 Tokyo (JP).  
(72) 発明者: および  
(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 楠口義明

(HIGUCHI, Yoshiaki) [JP/JP]. 寺田一郎 (TERADA, Ichiro) [JP/JP]. 下平哲司 (SHIMOHIRA, Tetsuji) [JP/JP]; 〒221-8755 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地 旭硝子株式会社内 Kanagawa (JP).  
(74) 代理人: 弁理士 泉名謙治, 外 (SENMYO, Kenji et al.); 〒101-0042 東京都千代田区神田東松下町38番地 鳥本鋼業ビル Tokyo (JP).  
(81) 指定国(国内): CA, CN, JP, US.  
(84) 指定国(広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

添付公開書類:  
— 國際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイドスノート」を参照。

(54) Title: SOLID POLYMER ELECTROLYTE TYPE FUEL CELL AND METHOD FOR MANUFACTURING THE SAME

(54) 発明の名称: 固体高分子電解質型燃料電池及びその製造方法

(57) Abstract: A solid polymer electrolyte type fuel cell having, as an electrolyte, a cation exchange resin film comprising a perfluorocarbon polymer having a sulfonic acid group which is reinforced with a woven fabric made from a fluorine-containing polymer, wherein warps and wefts independently have a denier number of 1.5 to 20 and a density of 1 to 120/inch and a part where warps and wefts cross with each other has a thickness of 10 to 50 μm. Such reinforcement for the polymer allows the production of a thin film from the cation exchange resin having a high strength, which results in the achievement of a high output and excellent durability in a solid polymer electrolyte type fuel cell having the cation exchange resin as an electrolyte.

(57) 要約:

縦糸及び横糸はそれぞれ独立にデニール数が1. 5~20、密度が1~120

本/インチであり、かつ縦糸と横糸との交点部の厚さが10~50 μmであるフ

ッ素系重合体織布で補強された、スルホン酸基を有するパーカーフルオロカーボン重合体からなる陽イオン交換膜を電解質とする固体高分子型燃料電池を提供する。

このような補強をすることにより、陽イオン交換膜は薄くても高強度となるため

、当該陽イオン交換膜を電解質として有する固体高分子型燃料電池は、出力が高く耐久性に優れる。

WO 01/06586 A1

## 明細書

## 固体高分子電解質型燃料電池及びその製造方法

技術分野

本発明は、固体高分子電解質型燃料電池及びその製造方法に関する。

背景技術

近年、プロトン伝導性の高分子膜を電解質として用いる固体高分子電解質型燃料電池の研究が進んでいる。固体高分子電解質型燃料電池は、低温で作動し、出力密度が高く、小型化できるという特徴を有し、車載用電源等の用途に対し有望視されている。

固体高分子電解質型燃料電池用の電解質には、通常厚さ $20\sim200\mu m$ のプロトン伝導性イオン交換膜が用いられ、特にスルホン酸基を有するパーカーフルオロカーボン重合体（以下、スルホン酸型パーカーフルオロカーボン重合体という。）からなる陽イオン交換膜が基本特性に優れるため広く検討されている。

上記陽イオン交換膜の電気抵抗を低減する方法としては、スルホン酸基濃度の増加と膜厚の低減がある。しかし、スルホン酸基濃度が著しく増加すると膜の機械的強度が低下したり、燃料電池の長期運転において膜がクリープしやすくなり、燃料電池の耐久性が低下する等の問題が生じる。一方、膜厚を低減すると膜の機械的強度が低下し、膜をガス拡散電極と接合させる場合に加工しにくくなったり取扱いにくくなる等の問題が生じる。

上記の問題を解決する方法として、スルホン酸型パーカーフルオロカーボン重合体からなるフィルムとポリテトラフルオロエチレン（以下、PTFEという）の多孔体との複合陽イオン交換膜が提案されている（マーク、W. バーブルッジ、A. I Ch E ジャーナル、38, 93 (1992)）。しかし、この方法では膜厚は薄くできるものの、多孔体状のPTFEを含むため膜の電気抵抗が充分に低下しない。

また、特開平6-231780には、パーカーフルオロカーボン重合体からなる糸を用いた織布により補強された燃料電池用イオン交換膜が提案されている。しかし、この織布は繊維が太く、例えばイオン交換膜を低抵抗化するために厚さを $50\mu m$ とするような場合の膜補強体としては実用化が困難であった。

### 発明の開示

そこで本発明は、厚さが薄くても強度が高い陽イオン交換膜を有することにより、出力が高く耐久性に優れる固体高分子電解質型燃料電池を提供することを目的とする。

本発明は、縦糸及び横糸のデニール数がそれぞれ独立に1.5～20、縦糸密度及び横糸密度がそれぞれ独立に1～120本／インチであり、かつ縦糸と横糸との交点部の厚さが10～50μmであるフッ素系重合体織布で補強された、スルホン酸基を有するパーフルオロカーボン重合体からなる陽イオン交換膜を電解質とすることを特徴とする固体高分子電解質型燃料電池を提供する。

### 発明を実施するための最良の形態

本発明において、フッ素系重合体織布を構成するフッ素系重合体としては、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン等のパーフルオロオレフィン、クロロトリフルオロエチレン、パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）等の単量体に基づく重合単位を1種以上含む単独重合体又は共重合体が好ましい。

具体例としては、PTFE、テトラフルオロエチレン／ヘキサフルオロプロピレン共重合体（以下、FEPという）、テトラフルオロエチレン／パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）共重合体（以下、PFAという）、テトラフルオロエチレン／エチレン共重合体（以下、ETFEという）、ポリクロロトリフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン／パーフルオロ（2,2-ジメチル-1,3-ジオキソール）共重合体、ポリパーフルオロ（ブテニルビニルエーテル）等が挙げられる。なかでも、PTFE、FEP、PFA、ETFEが好ましい。

本発明において、上記フッ素系重合体は特定の網目構造を有する織布の形態で補強材として陽イオン交換膜に含まれる。この織布を従来技術であるPTFE多孔体と比較すると、補強の割合を網目構造を調節することにより任意に選定できること、織布の開口率を高めても補強効果が高く膜の電気抵抗の上昇を小さく抑えられること、寸法の安定性が優れていること等の利点がある。

本発明において、フッ素系重合体織布は縦糸及び横糸のデニール数がそれぞれ独立に1.5～20、好ましくは3～15である。縦糸又は横糸のデニール数が1.5より小さい場合は補強効果が不充分となり、20より大きい場合は陽イオ

ン交換膜にピンホールやクラックが発生しやすい。また、縦糸及び横糸の密度はそれぞれ独立に1～160本／インチ、好ましくは2.5～60本／インチである。縦糸又は横糸の密度が1本／インチ未満であると、目ずれが生じやすくなり、また補強効果が不充分となる。160本／インチ超であると膜が高抵抗化する。

さらに、縦糸と横糸との交点部の厚さは、10～50μm、好ましくは10～30μmである。10μm未満とするには縦糸及び横糸の太さが細くなりすぎるため充分な補強効果が得られない。50μm超であると陽イオン交換膜の厚さが厚くなり、膜抵抗を低くできない。

縦糸及び横糸としては、モノフィラメント、マルチフィラメントのいずれも使用できるが、マルチフィラメントの場合は糸断面を偏平化できるため、織布の開口率を減少させても膜抵抗の上昇を極小にできるので好ましい。

織布は、織布を作製する過程で糸に撚りをかけずに作製する（以下、撚りをかけない糸を未撚り糸という）ことで、交点部の厚さを10～50μmにできる。すなわち、フッ素系重合体からなる糸は、フッ素系重合体をフィルム状に成形した後にスリットを入れ、さらに延伸して作製するので、糸の形状が平板状（テープヤーン）となり、モノフィラメントテープヤーンの場合にはヤーンの厚さ方向が織布の厚さ方向となり、またマルチフィラメントの場合には各ヤーンが横並びしやすくなることで、交点部の織布の厚さは上記範囲となる。

また、織布は平板プレスやロールプレス等により偏平化されて、その厚さを好ましくは10～40μm、より好ましくは15～30μmにできる。織布を偏平化しない場合は織布で補強された陽イオン交換膜の抵抗は補強することにより増大しにくい。しかし、織布の厚さは陽イオン交換膜の厚さの2/3以下としないと陽イオン交換膜にピンホールやクラックが発生しやすいので、偏平化しない織布を使用する場合の方が得られる陽イオン交換膜の厚さが厚くなり、結果的には膜の抵抗が高くなる。

フッ素系重合体織布により補強された陽イオン交換膜を作製する方法としては、例えばスルホン酸基を有するパーカーフルオロカーボン重合体の溶液又はその分散液を織布に含浸させた後、乾燥し造膜するキャスト法、スルホン酸基を有するパ

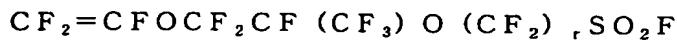
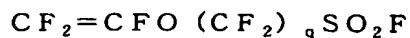
一フルオロカーボン重合体からなる膜状物と織布とを積層して熱溶融プレスする方法等が挙げられる。熱溶融プレス法としては平板プレス、真空プレス等のバッチ法や連続ロールプレス法等の連続法が挙げられる。そして、陽イオン交換膜の厚さを20～200μm、特に30～80μmとすることが好ましい。

また、スルホン酸基を有するパーフルオロカーボン重合体からなる膜状物と織布とを積層しプレス成形した後、延伸してもよい。この場合は、織布も延伸されるので、延伸後の織布の縦糸と横糸のデニール数がそれぞれ独立に1.5～20、縦糸密度及び横糸密度がそれぞれ独立に1～120本／インチ、縦糸と横糸との交点部の厚さが10～50μmとなるようにすればよく、延伸前（積層した時点）の織布は上記構成を有していなくてもよい。

本発明における陽イオン交換膜に用いられるスルホン酸型パーフルオロカーボン重合体としては、従来より公知の重合体が広く採用される。例えば、スルホン酸型パーフルオロカーボン重合体は、末端がSO<sub>2</sub>Fである樹脂からなる前駆体（以下、単に前駆体という。）を加水分解及び酸型化処理して得られる。なお、本明細書において、パーフルオロカーボン重合体は、エーテル結合性の酸素原子等を含んでいてもよい。

上記前駆体としては、CF<sub>2</sub>=CF-(OCF<sub>2</sub>CFX)<sub>m</sub>-O<sub>p</sub>-(CF<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-SO<sub>2</sub>Fで表されるフルオロビニル化合物（式中、Xはフッ素原子又はトリフルオロメチル基であり、mは0～3の整数、nは1～12の整数、pは0又は1であり、n=0の場合はp=0である。）に基づく重合単位とテトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレンのようなパーフルオロオレフィン、クロロトリフルオロエチレン、又はパーフルオロ（アルキルビニルエーテル）に基づく重合単位とを含む共重合体が好ましい。特に上記フルオロビニル化合物に基づく重合単位とテトラフルオロエチレンに基づく重合単位とを含む共重合体が好ましい。

上記フルオロビニル化合物の好ましい例としては、以下のいずれかの式で表される化合物が挙げられる。ただし、下記式中、qは1～8の整数、rは1～8の整数、sは1～8の整数、tは1～5の整数を示す。



本発明におけるスルホン酸型パーフルオロカーボン重合体中のスルホン酸基の濃度、すなわちイオン交換容量としては、0.5～2.0ミリ当量/g乾燥樹脂、特に0.7～1.6ミリ当量/g乾燥樹脂であることが好ましい。イオン交換容量がこの範囲より低い場合には膜の電気抵抗が大きくなる傾向になり、高い場合には膜の機械的強度が弱くなる傾向になる。

織布により補強された陽イオン交換膜は、通常の既知の方法により両面にガス拡散電極を密着させ、さらにその外側に集電体を配置することにより固体高分子電解質型燃料電池が組み立てられる。

上記ガス拡散電極は、通常、白金触媒粒子又は白金合金触媒粒子を担持させた導電性のカーボンブラック粉末をPTFE等の疎水性樹脂接着材で保持してなるシート状の多孔質体からなることが好ましい。該多孔質体にはスルホン酸基を有するパーフルオロカーボン重合体が含まれていてもよく、該重合体としては陽イオン交換膜を構成するパーフルオロカーボン重合体の好ましい例として挙げた重合体と同じ重合体が好ましい。カーボンブラック粉末は、上記パーフルオロカーボン重合体に被覆されているとさらに好ましい。

ガス拡散電極と陽イオン交換膜とは、加熱プレス法等により密着されることが好ましい。また、ガス拡散電極の外側に配置される集電体には、燃料ガス又は酸化剤ガスの通路となる溝が形成された導電性カーボンブラック板等を使用することが好ましい。

以下に、実施例及び比較例により本発明を詳しく説明するが、本発明はこれらに限定されない。

#### <例1（実施例）>

##### [陽イオン交換膜の作製]

10リットルのステンレス製耐圧反応容器に、3.09kgの1,1,2-ト

リクロロー-1, 2, 2-トリフルオロエタン、及び13.5 gの $\alpha$ ,  $\alpha'$ -アゾビスイソブチロニトリルを仕込み、次いで4.41 kgの $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2$ ,  $\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O}(\text{CF}_2)_2\text{SO}_2\text{F}$ を仕込んだ。充分脱気した後、70°Cまで昇温し、テトラフルオロエチレンにより12.4 kg/cm<sup>2</sup>まで容器内を昇圧して重合を開始した。重合の進行にともなって低下する容器内の圧力を保持できるようにテトラフルオロエチレンを導入しつづけ、7.0時間後に反応を停止して、イオン交換容量1.1ミリ当量/g乾燥樹脂であって、 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O}(\text{CF}_2)_2\text{SO}_2\text{F}$ に基づく重合単位とテトラフルオロエチレンに基づく重合単位とからなる共重合体を得た。この共重合体を、220°Cで押し出し製膜し、厚さ25 μmのフィルムを得た。

次に縦糸、横糸ともに太さが16.5デニールのPTFEからなるテープヤーン（厚さ10 μm、幅92 μmの矩形断面纖維）を用いた。この糸を未撚糸の状態で用いて織布を作製し、縦糸と横糸との交点部の厚さが20 μm、縦糸、横糸ともに密度が10本/インチとした。この織布の開口率は55%であった。

次いで上記フィルム2枚の間に上記織布を挟んで220°Cでロールを用いてプレスした。これを、ジメチルスルホキシド30質量%と水酸化カリウム15質量%とを含む水溶液中で加水分解し、次いで水洗した後1mol/Lの塩酸に浸漬させ、さらに水洗した後、四辺を専用治具でおさえて拘束して60°Cで1時間乾燥し、厚さ50 μmの陽イオン交換膜を得た。

#### [強度測定]

上記陽イオン交換膜を90°Cの純水中に浸漬させた後、JIS-K7127に規定される引張試験方法により膜の引張強さを測定した。すなわち、JIS-K7127に規定される3号形試験片の形状に陽イオン交換膜を打ち抜き、25°C、相対湿度50%にて、試験速度50 mm/分で引張強さを測定した。引張強さは1.38 kg/mm<sup>2</sup>であり、引張破壊伸びは41%であった。

また、上記陽イオン交換膜を90°Cの純水中に浸漬させた後、JIS-K6732に規定されるエレメンドルフ引裂荷重を測定したところ、249 gであった。

#### [膜抵抗の測定]

陽イオン交換膜を  $1 \text{ mol/L}$  の硫酸に  $25^\circ\text{C}$  で 24 時間浸漬した後、交流比抵抗を測定した。具体的には、有効膜面積  $1.87 \text{ cm}^2$  の膜を  $1 \text{ mol/L}$  の硫酸からなる電解液中で白金製の電極を用い、 $25^\circ\text{C}$  にて横河ヒューレットパッカード社製の LCR メータで交流比抵抗を測定した。交流比抵抗は  $14.3 \Omega \cdot \text{cm}$  であった。

#### [燃料電池の作製及び性能の評価]

テトラフルオロエチレンに基づく重合単位と  $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O}(\text{CF}_2)_2\text{SO}_3\text{H}$  に基づく重合単位とからなる共重合体（イオン交換容量  $1.1 \text{ ミリ当量}/\text{グラム乾燥樹脂}$ ）と白金担持カーボンとを  $1:3$  の質量比で含みエタノールを溶媒とする塗工液を、カーボン布上にダイコート法で塗工し、乾燥して厚さ  $10 \mu\text{m}$ 、白金担持量  $0.5 \text{ mg}/\text{cm}^2$  のガス拡散電極層を形成した。上記ガス拡散電極 2 枚の間に上で得られた陽イオン交換膜を挟み、平板プレス機を用いてプレスして膜電極接合体を作製した。

この膜電極接合体の外側にチタン製の集電体、さらにその外側に PTFE 製のガス供給室、さらにその外側にヒーターを配置し、有効膜面積  $9 \text{ cm}^2$  の燃料電池を組み立てた。

燃料電池の温度を  $80^\circ\text{C}$  に保ち、酸化剤極に酸素、燃料極に水素をそれぞれ 2 気圧で供給した。電流密度  $1 \text{ A}/\text{cm}^2$  のときの端子電圧を測定したところ、端子電圧は  $0.60 \text{ V}$  であった。

さらに、上記の燃料電池を  $80^\circ\text{C}$ 、電流密度  $1 \text{ A}/\text{cm}^2$  で連続運転を行った。1000 時間後の端子電圧が  $0.59 \text{ V}$  であった。

#### <例 2（比較例）>

例 1 で得られた、 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O}(\text{CF}_2)_2\text{SO}_2\text{F}$  に基づく重合単位とテトラフルオロエチレンに基づく重合単位とからなる共重合体からなる厚さ  $25 \mu\text{m}$  のフィルム 2 枚を用い、織布を挟まなかった以外は例 1 と同様にしてロールを用いてプレスし、厚さ  $50 \mu\text{m}$  の補強されていない陽イオン交換膜を得た。

この陽イオン交換膜を用い、例 1 と同様に強度、抵抗及び燃料電池特性を測定した。引張強さ（幅方向）は  $1.8 \text{ kg}/\text{mm}^2$  であり、そのときの引張破壊伸

びは 160 % であった。また、例 1 と同様にエレメンドルフ引裂荷重を測定したところ 23 g であり、交流比抵抗は 12.6 Ω · cm であった。また、この陽イオン交換膜を用いて例 1 と同様に燃料電池を組立て、特性を測定したところ、電流密度 1 A/cm<sup>2</sup>において端子電圧は 0.56 V であった。

さらに、上記の燃料電池を 80 °C、電流密度 1 A/cm<sup>2</sup> で連続運転を行った。1000 時間後に端子電圧が 0.42 V に低下した。

#### <例 3 (実施例) >

例 1 で得られた、 $\text{CF}_2 = \text{CF} \text{O} \text{CF}_2 \text{CF}$  ( $\text{CF}_3$ )  $\text{O}$  ( $\text{CF}_2$ )  $_2 \text{SO}_2 \text{F}$  に基づく重合単位とテトラフルオロエチレンに基づく重合単位とからなる共重合体を用いて押出し成形し、厚さ 60 μm のフィルムを得た。このフィルム 2 枚の間に、縦糸、横糸ともに太さが 5 デニールのエチレン／バーフルオロ（プロピルビニルエーテル）共重合体からなるモノフィラメントを 12 本撚った繊維（厚さ 5 5 μm、幅 80 μm、繊維全体の太さは 60 デニール）からなる織布を挟み、プレス成形して厚さ 120 μm の膜を得た。

延伸補助フィルムとして厚さ 200 μm のアモルファスポリエチレンテレフタレートフィルム 2 枚で上記膜を挟み、80 °C で加熱ロールプレスして延伸補助フィルムが両面に積層された積層膜を得た。この積層膜を 85 °C で各軸方向（一軸押出し機を通した方向（MD 方向）及び MD 方向に垂直な方向（TD 方向））に対しそれぞれ 2 倍の 2 軸延伸（面積倍率 4 倍）を行い、延伸膜を得た。

上記延伸膜から延伸補助フィルムを剥がした後、例 1 と同様にして加水分解、塩酸処理、乾燥を行い、厚さ 30 μm の陽イオン交換膜を得た。この陽イオン交換膜において、補強材である織布も延伸されたため、縦糸と横糸はともに 15 デニール相当となっており、縦糸と横糸との交点部の厚さは 20 μm、縦糸、横糸ともに密度は 12 本／インチであった。

上記陽イオン交換膜について例 1 と同様に強度を測定したところ、引張強さは 1.7 kg/mm<sup>2</sup> であり、引張破壊伸びは 32 % であった。また、エレメンドルフ引裂荷重は 310 g、交流比抵抗は 10.5 Ω · cm であった。

また、この陽イオン交換膜を用いて例 1 と同様に燃料電池を組立て、特性を測定したところ、電流密度 1 A/cm<sup>2</sup> において端子電圧は 0.61 V であった。

さらに、上記の燃料電池を 80 °C、電流密度  $1 \text{ A}/\text{cm}^2$  で連続運転を行った。1000 時間後の端子電圧は 0.60 V で安定であった。

#### 産業上の利用の可能性

本発明における陽イオン交換膜は、薄くても引裂強度が大きいため、薄膜として燃料電池に使用しても耐久性よく使用できる。したがって、膜厚を薄くすることにより陽イオン交換膜の電気抵抗を小さくすることができるため、当該陽イオン交換膜を固体高分子電解質として有する本発明の固体高分子電解質型燃料電池は出力を高くすることができ、かつ耐久性に優れる。

## 請求の範囲

1. 縦糸及び横糸のデニール数がそれぞれ独立に 1. 5 ~ 2 0 、縦糸密度及び横糸密度がそれぞれ独立に 1 ~ 1 2 0 本／インチであり、かつ縦糸と横糸との交点部の厚さが 1 0 ~ 5 0  $\mu\text{m}$  であるフッ素系重合体織布で補強された、スルホン酸基を有するパーフルオロカーボン重合体からなる陽イオン交換膜を電解質とすることを特徴とする固体高分子電解質型燃料電池。
2. 前記織布は、ポリテトラフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン／パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）共重合体、テトラフルオロエチレン／ヘキサフルオロプロピレン共重合体、又はテトラフルオロエチレン／エチレン共重合体からなる請求項の範囲 1 に記載の固体高分子電解質型燃料電池。
3. 前記パーフルオロカーボン重合体が、 $\text{CF}_2 = \text{CF}_2$  に基づく重合単位と  $\text{CF}_2 = \text{CF} - (\text{OCF}_2\text{CFX})_m - \text{O}_p - (\text{CF}_2)_n - \text{SO}_3\text{H}$  に基づく重合単位（ただし、Xはフッ素原子又はトリフルオロメチル基であり、mは0～3の整数、nは0～12の整数、pは0又は1であり、n=0の場合はp=0である。）とを含む共重合体である請求の範囲 1 又は 2 に記載の固体高分子電解質型燃料電池。
4. 前記陽イオン交換膜は、厚さが 2 0 ~ 2 0 0  $\mu\text{m}$  である請求の範囲 1 、 2 又は 3 に記載の固体高分子電解質型燃料電池。
5. スルホン酸基を有するパーフルオロカーボン重合体からなる膜状物と、縦糸及び横糸のデニール数がそれぞれ独立に 1. 5 ~ 2 0 、縦糸密度及び横糸密度がそれぞれ独立に 1 ~ 1 2 0 本／インチであり、かつ縦糸と横糸との交点部の厚さが 1 0 ~ 5 0  $\mu\text{m}$  であるフッ素系重合体織布とを積層して熱溶融することにより得られた陽イオン交換膜を電解質とし、該電解質の両面にガス拡散電極を密着して配置することを特徴とする固体高分子電解質型燃料電池。
6. 热溶融することにより、陽イオン交換膜の厚さを 2 0 ~ 2 0 0  $\mu\text{m}$  とする請求の範囲 5 に記載の固体高分子電解質型燃料電池の製造方法。
7. スルホン酸基を有するパーフルオロカーボン重合体からなる膜状物と、織布とを積層しプレス成形した後、延伸し、延伸後の織布を、縦糸及び横糸のデニール数がそれぞれ独立に 1. 5 ~ 2 0 、縦糸密度及び横糸密度がそれぞれ独立に 1

～120本／インチ、縦糸と横糸との交点部の厚さが10～50μmとする固体高分子電解質型燃料電池の製造方法。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/04852

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl' H01M 8/02, H01M 8/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
Int.Cl' H01M 8/02, H01M 8/10Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2000  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2000 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2000Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
JOIS

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 11-67246, A (Asahi Glass Co., Ltd.), 09 March, 1999 (09.03.99),	1-6
Y	Claims; Par. Nos. [0001] to [0051] (Family: none)	7
Y	JP, 11-45729, A (Fuji Electric Co., Ltd.), 16 February, 1999 (16.02.99), Par. Nos. [0001] to [0005] (Family: none)	7
Y	JP, 58-119348, A (Toyo Soda Kogyo K.K.), 15 July, 1983 (15.07.83), Claims; page 1, lower left column, line 11 to page 1, lower right column, line 20 (Family: none)	7

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

"A"	Special categories of cited documents: document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T"	later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"E"	earlier document but published on or after the international filing date	"X"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"L"	document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"O"	document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&"	document member of the same patent family
"P"	document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		

Date of the actual completion of the international search  
17 October, 2000 (17.10.00)Date of mailing of the international search report  
31 October, 2000 (31.10.00)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## 国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP00/04852

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  
Int. C17 H01M 8/02, H01M 8/10

B. 調査を行った分野  
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))  
Int. C17 H01M 8/02, H01M 8/10

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの  
日本国実用新案公報 1926-1996年  
日本国公開実用新案公報 1971-2000年  
日本国登録実用新案公報 1994-2000年  
日本国実用新案登録公報 1996-2000年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)  
JOIS

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P, 11-67246, A (旭硝子株式会社), 9. 3月. 1 999 (09. 03. 99), 特許請求の範囲、及び、【0001】～ 【0051】 (ファミリーなし)	1-6
Y	J P, 11-45729, A (富士電機株式会社), 16. 2 月. 1999 (16. 02. 99), 【0001】～【0005】 (ファミ リーなし)	7

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
- 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
- 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
- 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 17. 10. 00	国際調査報告の発送日 31.10.00
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 小川 進 電話番号 03-3581-1101 内線 3477

4 X 8414

C(続き) .	関連すると認められる文献	関連する 請求の範囲の番号
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	
Y	JP, 58-119348, A (東洋曹達工業株式会社), 15. 7月. 1983 (15. 07. 83), 特許請求の範囲、及び、第1頁左下欄第11行～第1頁右下欄第20行(ファミリーなし)	7